

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-337448

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/004
 C08K 5/00
 C08K 5/36
 C08L 33/00
 C08L 35/00
 C08L 65/00
 G03F 7/038
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 2001-075466

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2001

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
 OSAWA YOICHI
 NISHI TSUNEHIRO
 WATANABE ATSUSHI

(30)Priority

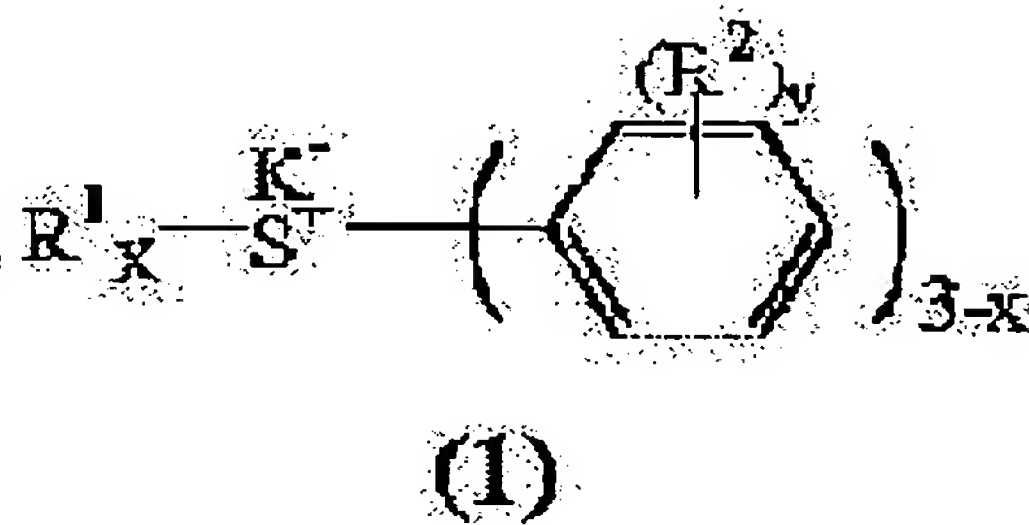
Priority number : 2000077496 Priority date : 21.03.2000 Priority country : JP

(54) RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high resolution resist material containing an acid generating agent having high sensitivity to ArF excimer laser light and excellent in thermal stability and shelf stability and to provide a method for forming pattern using the resist material.

SOLUTION: In the resist material containing a base resin, an acid generating agent and a solvent, the acid generating agent is a sulfonium salt of formula (1) (where R1 is a 3-20C monovalent cyclic hydrocarbon group and may be a bridged cyclic hydrocarbon group R2 is hydroxyl, nitro, halogen or a linear, branched or cyclic monovalent hydrocarbon group which may contain O, N, S or halogen; K⁻ is a non-nucleophilic counter ion; (x) is an integer of 1 or 2; and (y) is an integer of 0-3). The resist material is sensitive to ArF excimer laser light, is excellent in sensitivity and resolution and can easily form a fine pattern perpendicular to a substrate because it can be formed in a thick film and is advantageously used in etching.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-337448

(P2001-337448A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/36		5/36	
C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	
35/00		35/00	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-75466(P2001-75466)
(22)出願日 平成13年3月16日(2001.3.16)
(31)優先権主張番号 特願2000-77496(P2000-77496)
(32)優先日 平成12年3月21日(2000.3.21)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(72)発明者 大澤 洋一
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(74)代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

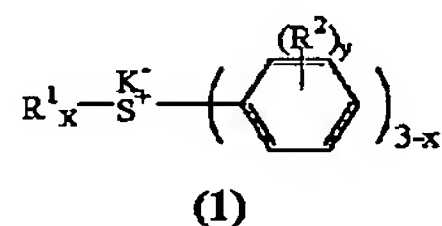
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【解決手段】 ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有するレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(式中、R¹は炭素数3~20の1価の環状炭化水素基であり、有橋環式の炭化水素基であってもよい。R²は水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はO、N、Sもしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを示す。xは1又は2、yは0~3の整数を示す。)

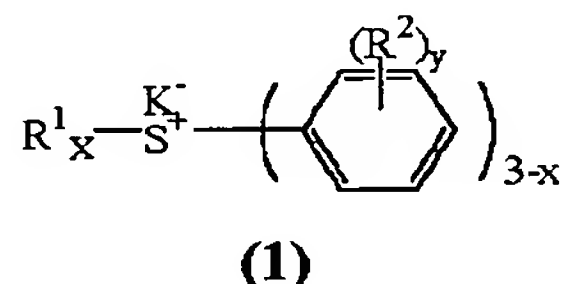
【効果】 本発明のレジスト材料は、A r Fエキシマレーザ光に感応し、感度、解像性に優れ、また厚膜化が可能なためエッチングにも有利であるために、微細でし

かも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【特許請求の範囲】

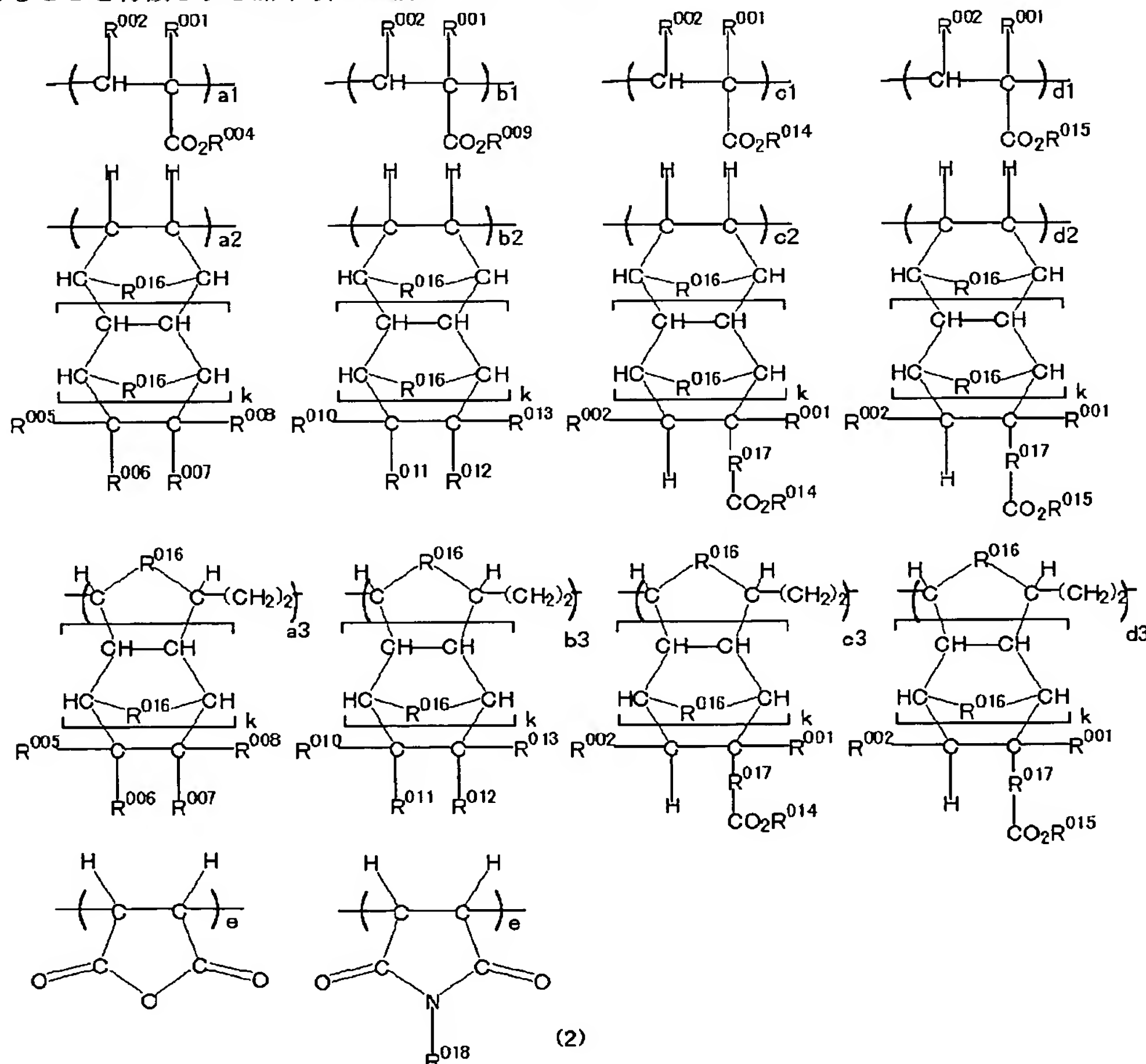
【請求項1】 ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有するレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数3～20の1価の環状炭化水素基であり、有橋環式の炭化水素基であってもよい。 R^2 は水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はO、N、Sもしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを示す。 x は1又は2、 y は0～3の整数を示す。)

【請求項2】 ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト*20



(2)

(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は $\text{CO}_2\text{R}^{003}$

*材料。

【請求項3】 ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 ベース樹脂が下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000～5,000,000の高分子化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【化2】

を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数

1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^{017} は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 R^{018} は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 k は0又は1である。 $a1, a2, a3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, d1, d2, d3, e$ は0以上1未満の数であり、 $a1 + a2 + a3 + b1 + b2 + b3 + c1 + c2 + c3 + d1 + d2 + d3 + e = 1$ を満足する。）

【請求項5】 請求項2、3又は4記載のベース樹脂であって、現像液に不溶又は難溶であり、酸によって現像液に可溶となるベース樹脂と、一般式(1)で示される酸発生剤と、及び溶剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 請求項2、3又は4記載のベース樹脂であって、現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるベース樹脂と、一般式(1)で示される酸発生剤と、架橋剤と、及び溶剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項8】 更に塩基性化合物を含有する請求項7記載のレジスト材料。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工

程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1)酸発生剤として特定のスルホニウム塩を含有することを特徴とする波長200nm以下、特にArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、X線、EB用レジスト材料、及び(2)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0.2μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーでは、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる、感度の高いレジスト材料が求められている。高感度レジスト材料を実現する方策としては、各組成物として波長193nmにおいて高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えばベース樹脂については、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるという点ではある程度の成果を得ている。しかしながら、酸発生剤については、透明性を上げると酸発生効率下がって結果的に低感度になったり、あるいは熱安定性や保存安定性を欠くものになってしまったりと、未だ実用に足るものが得られていないのが現状である。

【0004】例えば、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平8-27102号公報等において提案されているアルキルスルホニウム塩は、非常に透明性が高い一方で酸発生効率が十分でなく、また熱安定性にも難があり、好適でない。特開平10-319581号公報等において提案されているアルキルアリアルスルホニウム塩は、透明性と酸発生効率とのバランスがよくて高感度であるものの、熱安定性、保存安定性に欠ける。KrFエキシマレーザー光を用いたフォトリソグラフィーで有効だったアリアルスルホニウム塩は、酸発生効率、熱安定性、保存安定性には優れるものの、透明性が著しく低く、露光-現像で得られるパターンは激しいテーパー形状となる。透明性を補うためにレジストを薄膜化する方策もあるが、この場合レジスト膜のエッチング耐性を著しく低下させることになるので、パターン形成方法として好適ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1) A r F エキシマレーザー光に対して高感度であり、かつ熱安定性、保存安定性に優れた酸発生剤を配合した、高解像性レジスト材料、(2) 該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

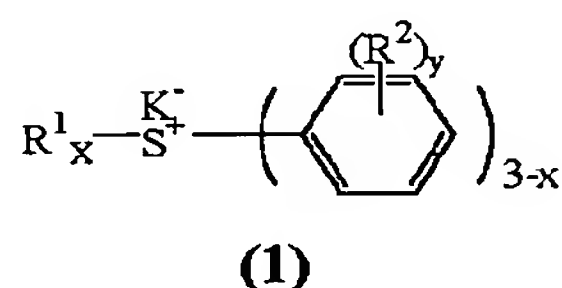
【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩がA r F エキシマレーザー光に対して高感度であり、かつ十分な熱安定性と保存安定性を有していること、このものを配合したレジスト材料が高解像性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0007】即ち、本発明は下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

[1] ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有するレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

【化3】



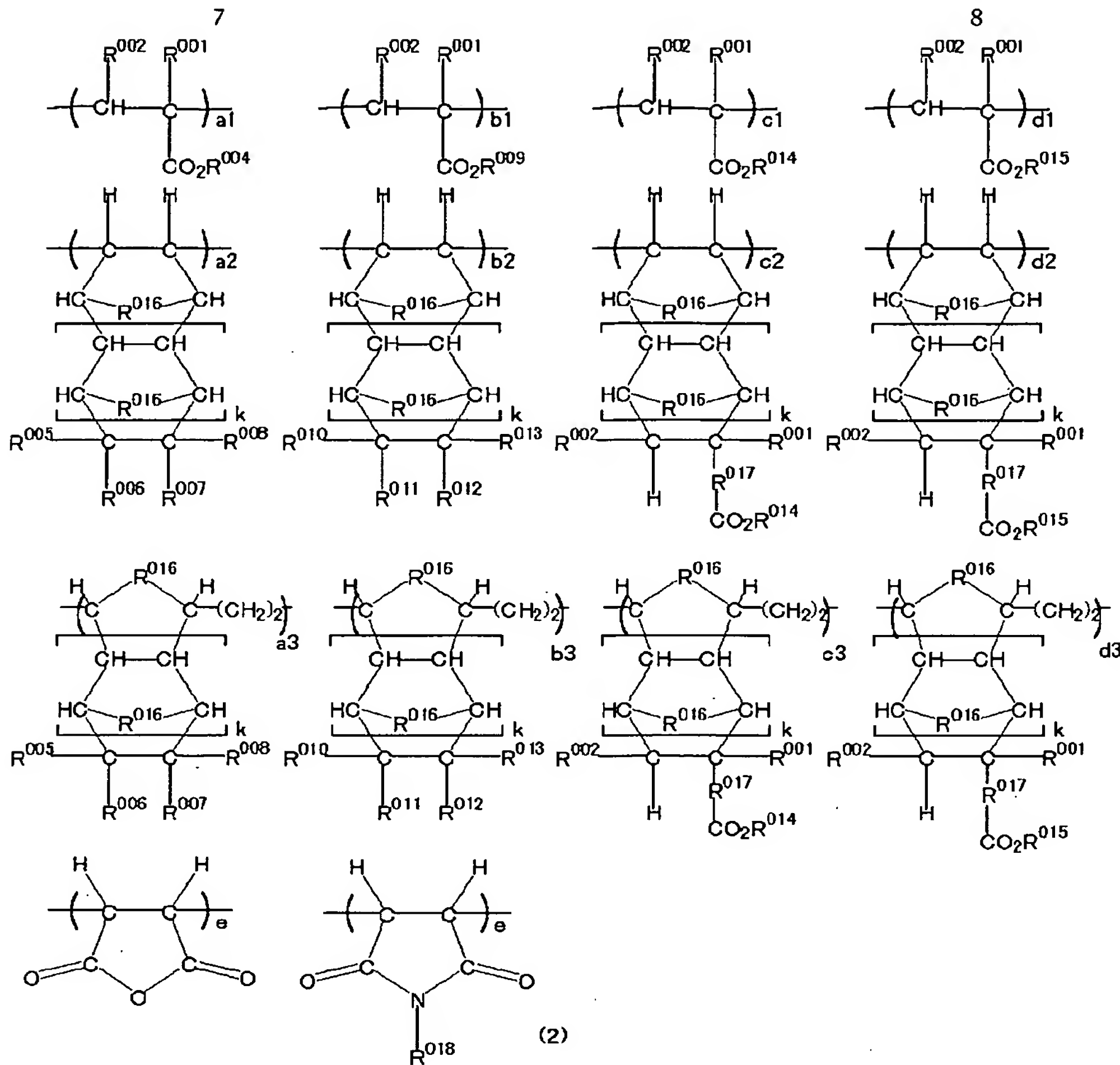
(式中、R¹は炭素数3～20の1価の環状炭化水素基であり、有橋環式の炭化水素基であってもよい。R²は水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はO、N、Sもしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示す。K⁺は非求核性対向イオンを示す。xは1又は2、yは0～3の整数を示す。)

[2] ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子化合物であることを特徴とする[1]記載のレジスト材料。

10 [3] ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体の3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス
20 開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする[1]又は[2]記載のレジスト材料。

[4] ベース樹脂が下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物であることを特徴とする[1]記載のレジスト材料。

【化4】



(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造

を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^{017} は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 R^{018} は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 k は0又は1である。 $a1, a2, a3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, d1, d2, d3, e$ は0以上1未満の数であり、 $a1 + a2 + a3 + b1 + b2 + b3 + c1 + c2 + c3 + d1 + d2 + d3 + e = 1$ を満足する。)

[5] 上記[2]、[3]又は[4]記載のベース樹脂であって、現像液に不溶又は難溶であり、酸によって現像液に可溶となるベース樹脂と、一般式(1)で示される酸発生剤と、及び溶剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[6] 更に塩基性化合物を含有する[5]記載のレジスト材料。

[7] 上記[2]、[3]又は[4]記載のベース樹脂

であって、現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるベース樹脂と、一般式(1)で示される酸発生剤と、架橋剤と、及び溶剤とを含有してなることを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

〔8〕更に塩基性化合物を含有する〔7〕記載のレジスト材料。

〔9〕上記〔1〕乃至〔8〕のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

〔0008〕上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、ArFエキシマレーザー光に対する感度が非常に高く、少ない配合量で十分な量の酸発生が可能である。従って、このものを配合したレジスト材料は高感度かつ高透明性であり、露光-現像で得られるパターンは矩形性が高い上、薄膜化の必要が無いためエッチングに対しても有利である。また、従来のアルキルスルホニウム塩やアルキルアリールスルホニウム塩の欠点であった熱安定性、保存安定性の欠如も解消されている。

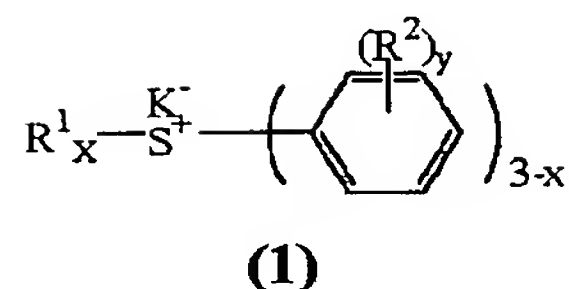
〔0009〕上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩では、透明性のある程度犠牲にしてアリール基を1個乃至2個導入しているが、このことにより酸発生効率が飛躍的に向上しており、結果として感度を高めることが可能となった。波長193nmの光に対する感度は、レジスト膜の透過率を揃えたところで比較すると、実にアリールスルホニウム塩の3倍以上にまで向上する。また、従来品が包含していた熱安定性及び保存安定性の問題については、環状アルキル基を選択することで克服できたものである。

〔0010〕なお、上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、200nm以下の波長、特にArFエキシマレーザー光に対して高感度であり、例えば波長248nmのKrFエキシマレーザー光を用いたフォトリソグラフィにおいては有用でない。

〔0011〕以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明のレジスト材料は、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含有するものである。

〔0012〕

〔化5〕



(式中、R¹は炭素数3~20の1価の環状炭化水素基であり、有橋環式の炭化水素基であってもよい。R²は水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はO、N、Sもしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを示す。xは1又は2、yは0~3の整数を示す。)

〔0013〕ここで、R¹は炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基を示し、具体的にはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが例示される。R²は水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はO、N、Sもしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基が例示される。また、これらの基の水素原子の一部は水酸基、オキソ基、ニトロ基、メルカプト基等のO、N又はS原子を含む基で置換されていてもよい。K⁻は非求核性対向イオンを示し、具体的には塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが例示できる。xは1又は2、yは0~3、好ましくは0~2、より好ましくは0~1の整数を示す。

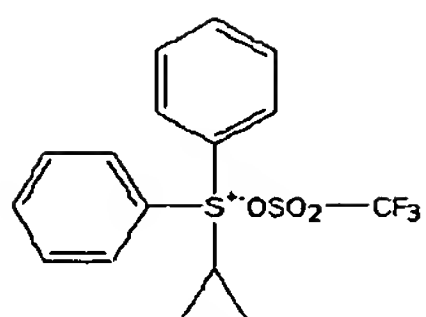
〔0014〕本発明のレジスト材料に配合する上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

〔0015〕

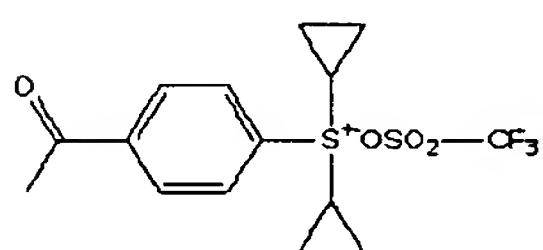
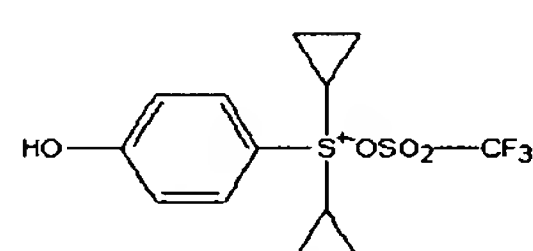
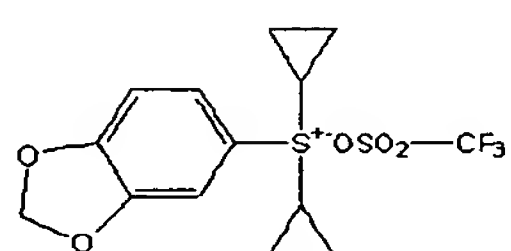
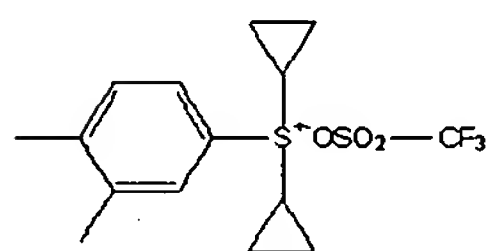
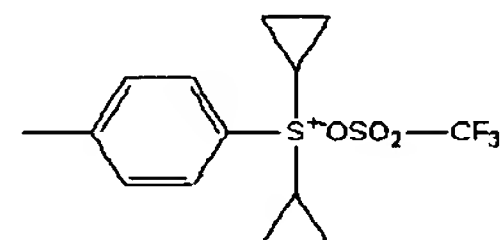
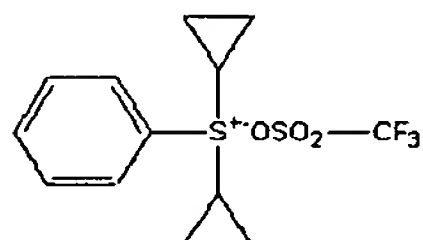
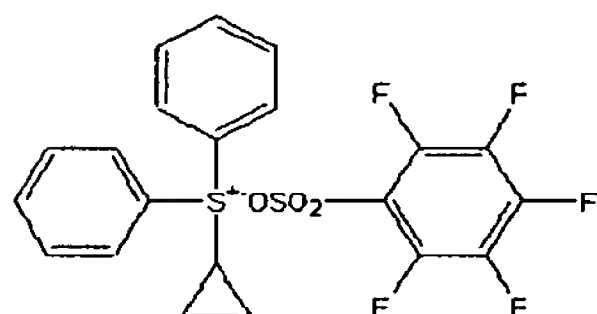
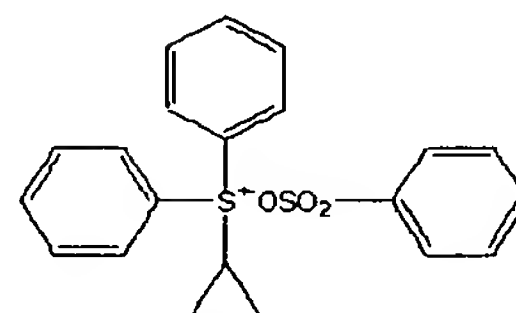
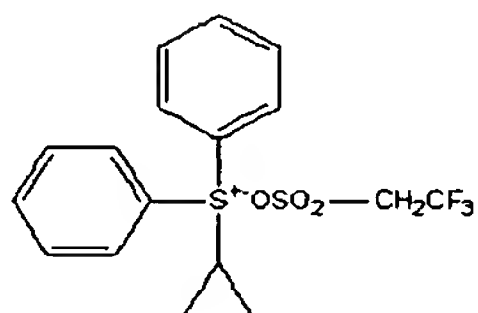
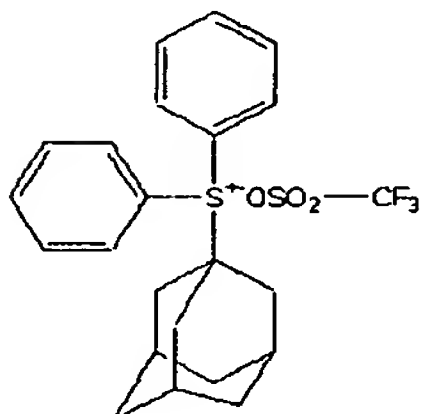
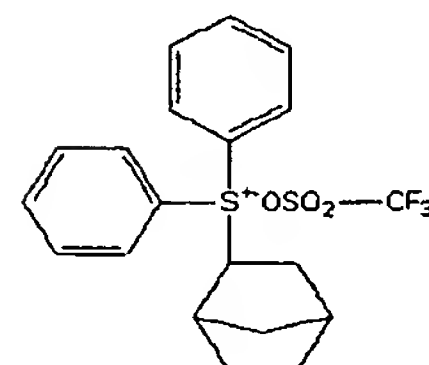
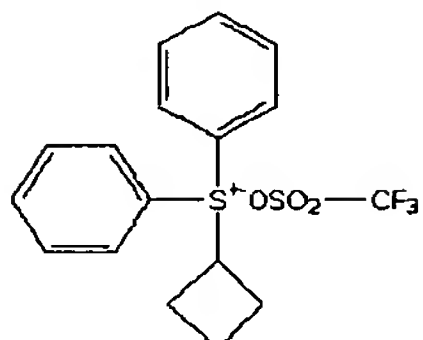
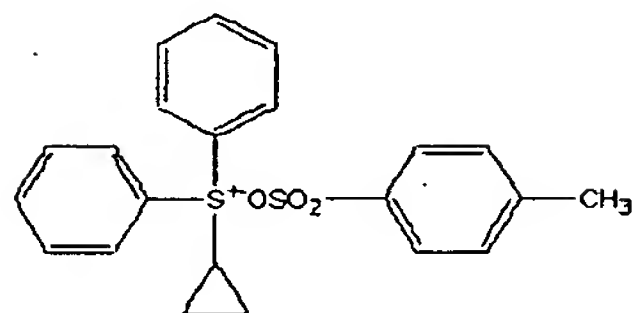
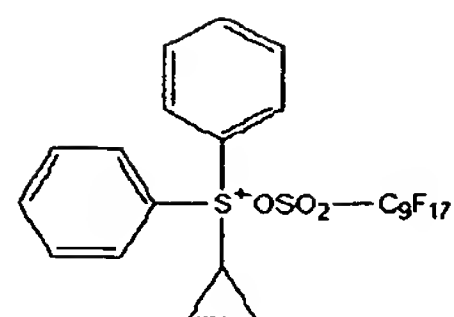
〔化6〕

(7)

11



12



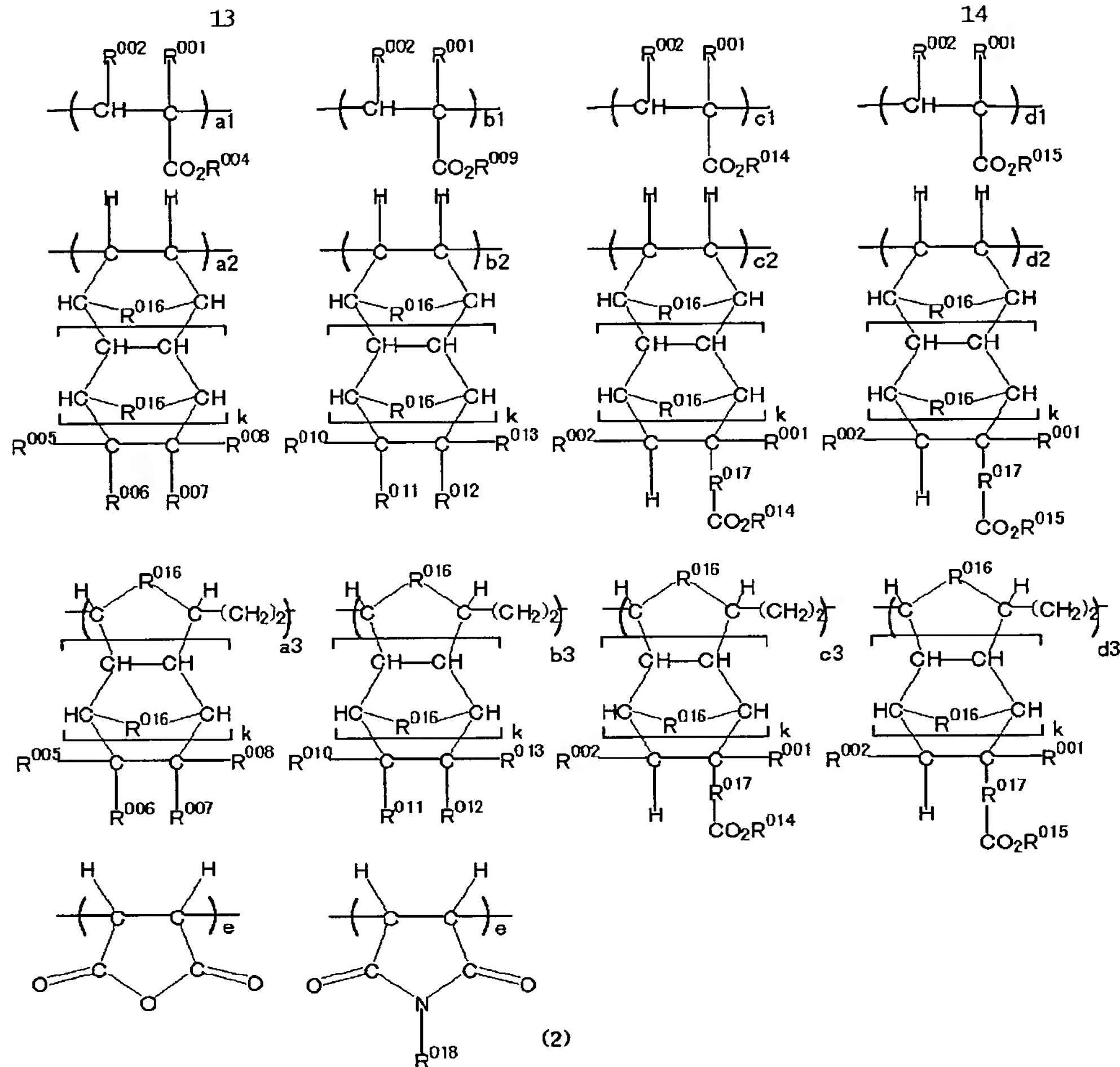
【0016】上記式(1)のスルホニウム塩の配合量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.1~15部、特に0.5~8部である。配合量が少なすぎると低感度となり、多すぎると透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0017】また、本発明は、ベース樹脂として下記一

般式(2)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,000~100,000の高分子化合物を含有する上記レジスト材料とすることができる。

【0018】

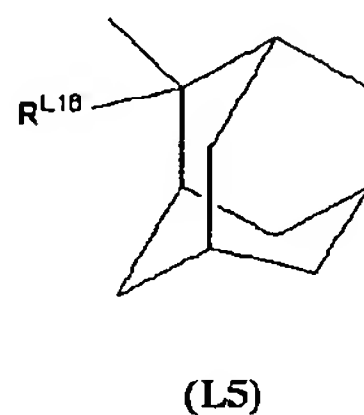
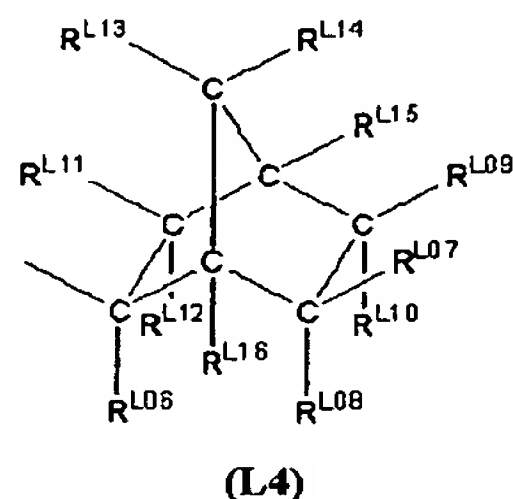
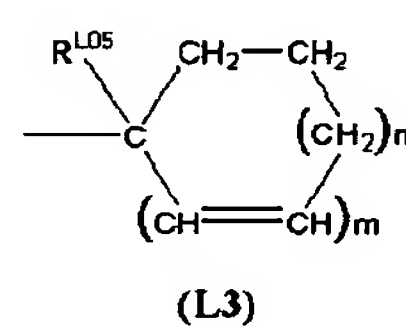
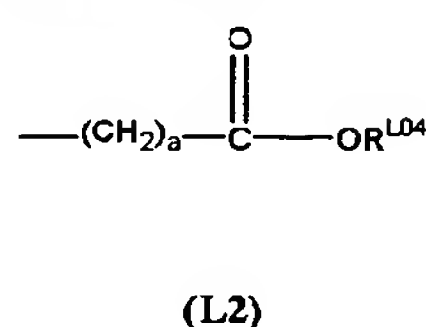
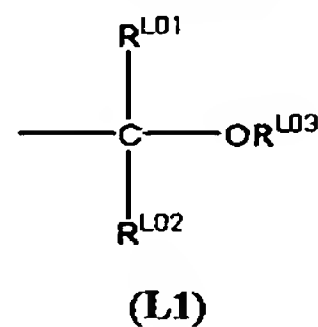
【化7】



【0019】ここで、R⁰⁰¹は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁰⁰³を示す。R⁰⁰²は水素原子、メチル基又はCO₂R⁰⁰³を示す。R⁰⁰³は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。R⁰⁰⁴は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基（好ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。R⁰⁰⁵～R⁰⁰⁸の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基（好

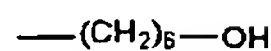
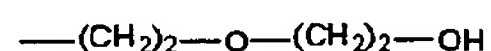
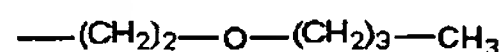
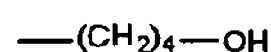
ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシプロトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシプロトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的にはR⁰⁰³で例示したものと同様のものが例示できる。R⁰⁰⁵～R⁰⁰⁸は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR⁰⁰⁵～R⁰⁰⁸の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2価の炭化水素基

(好ましくは直鎖状又は分岐状のアルキレン基)を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15のカルボキシ基もしくは水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基もしくは水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には R^{003} で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。 R^{003} は炭素数3~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~*



*15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等の他、上記 $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には R^{003} で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。 R^{014} は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^{017} は単結合、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ、アルコキシ基、アセチル基などのヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 R^{018} は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を示す。 k は0又は1である。 $a1, a2, a3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, d1, d2, d3, e$ は0以上1未満の数であり、 $a1+a2+a3+b1+b2+b3+c1+c2+c3+d1+d2+d3+e=1$ を満足する。
【0020】 R^{015} の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(L1)~(L5)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。
【0021】
【化8】

【0022】式中、 R^{101} 、 R^{102} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{103} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有しても*



【0024】 R^{101} と R^{102} 、 R^{101} と R^{103} 、 R^{102} と R^{103} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

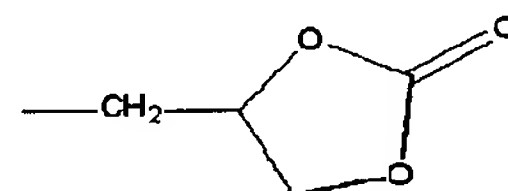
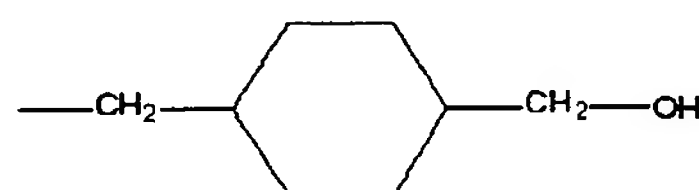
【0025】 R^{104} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。*a*は0～6の整数である。

【0026】 R^{105} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。*m*は0又は1、*n*は0、1、2、3

*よい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0023】

【化9】



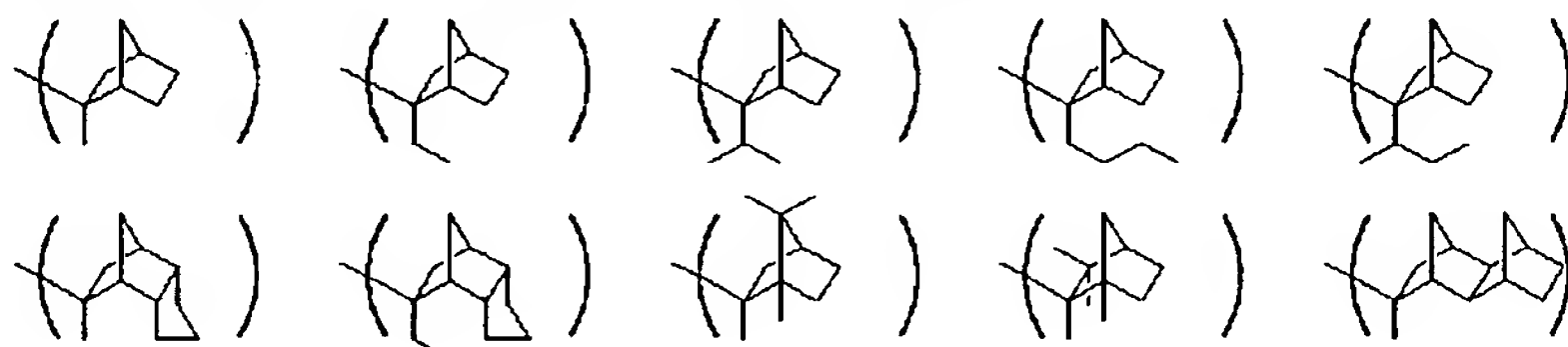
のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。

【0027】 R^{106} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{105} と同様のものが例示できる。 $R^{107} \sim R^{116}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{107} \sim R^{116}$ は互いに環を形成していてもよく（例えば、 R^{107} と R^{108} 、 R^{107} と R^{109} 、 R^{108} と R^{110} 、 R^{109} と R^{110} 、 R^{111} と R^{112} 、 R^{113} と R^{114} 等）、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{107} \sim R^{116}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 R^{107} と R^{109} 、 R^{109} と R^{115} 、 R^{113} と R^{115} 等）。

【0028】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0029】

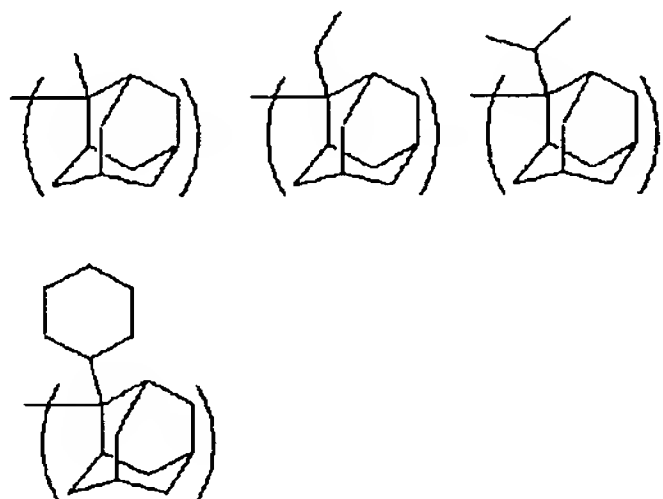
【化10】



【0034】また、 R^{1015} の酸不安定基の三級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基としては、先に例示したものを挙げる事ができる。

【0035】上記式(L5)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【化12】



【0036】なお、本発明のレジスト材料に配合する高分子化合物の重量平均分子量は1,000~500,000、好ましくは3,000~100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

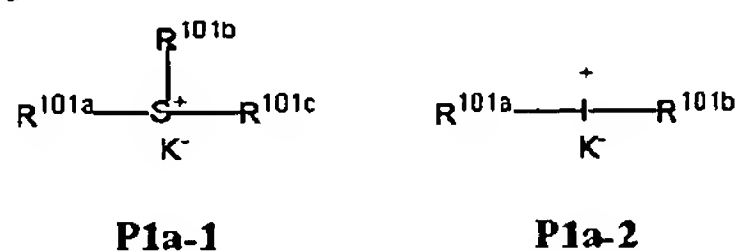
【0037】また、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0038】本発明のレジスト材料には、上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩とは別の化合物を酸発生剤として配合することができる。

【0039】酸発生剤として配合する化合物としては、
i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、
ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
vi. β -ケトスルホン酸誘導体、
vii. ジスルホン誘導体、
viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
ix. スルホン酸エステル誘導体
等が挙げられる。

【0040】

【化13】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素

数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。 K^+ は非求核性対向イオンを表す。)

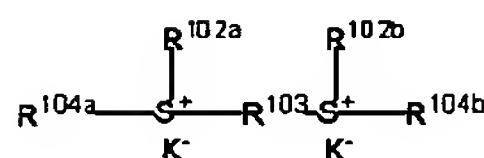
【0041】上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 K^+ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレー

23

ト、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0042】

【化14】



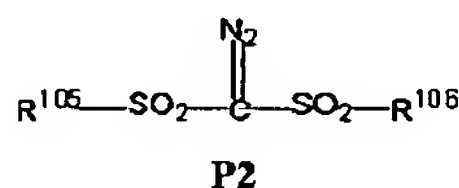
P1b

(式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^+ は非求核性対向イオンを表す。)

【0043】上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^+ は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げる事ができる。

【0044】

【化15】



P2

(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

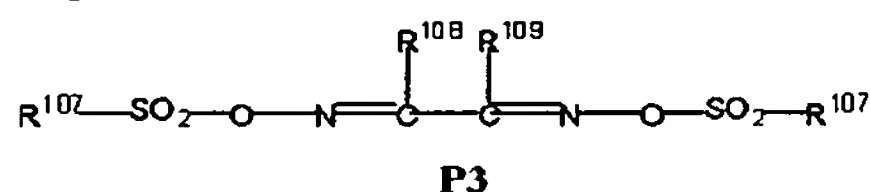
【0045】 R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル

24

基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0046】

【化16】



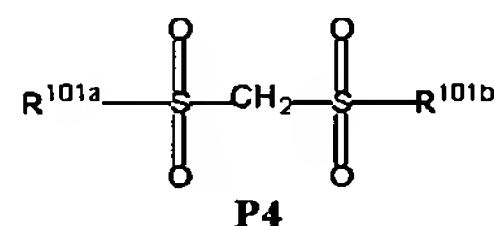
P3

(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0047】 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0048】

【化17】

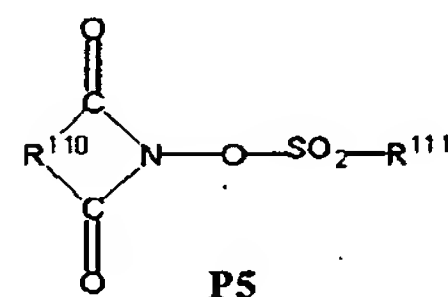


P4

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0049】

【化18】



P5

(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はア

ルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。）

【0050】ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0051】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ビリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0052】具体的には、例えばトリフルオロメタンス

ルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルス

ルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロ

メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ(s-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ(s-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリ(s-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、ト

リフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0053】上記酸発生剤の添加量は、上記式(1)のスルホニウム塩との合計量として、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1~15部、より好ましくは0.5~8部である。0.1部より少ないと低感度となり、15部より多いと透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0054】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-

メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0055】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

【0056】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モル%の割合で又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均80~100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

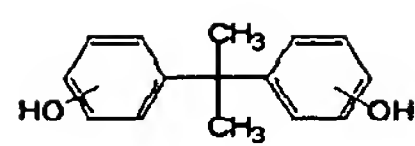
【0057】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0058】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)~(D14)で示されるものが好ましい。

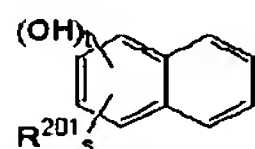
【0059】

【化19】

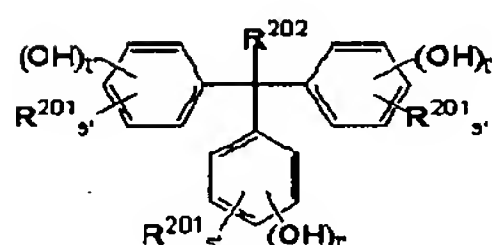
31



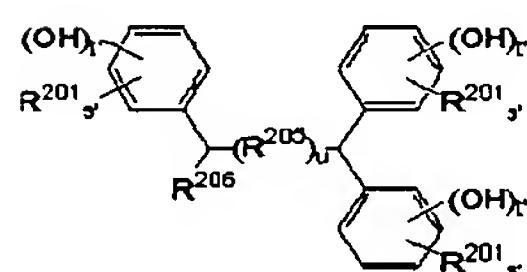
D1



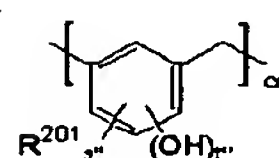
D3



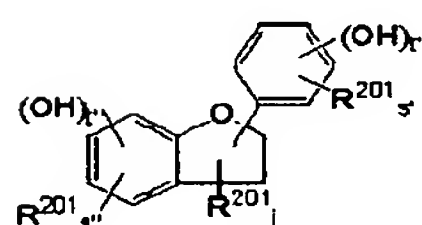
D5



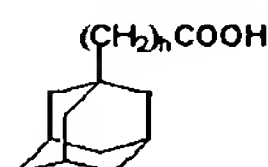
D7



D9

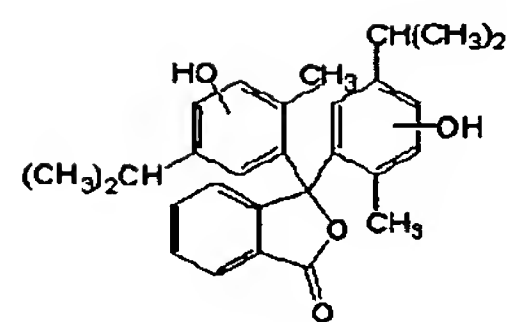


D11

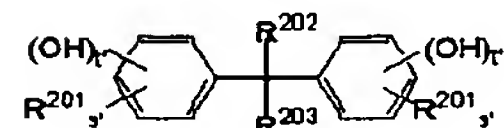


D13

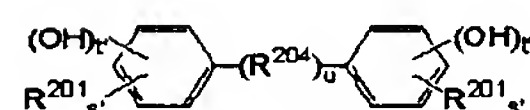
32



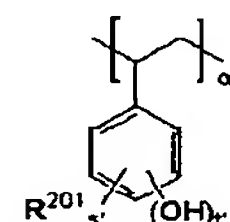
D2



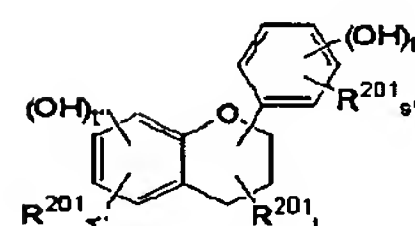
D4



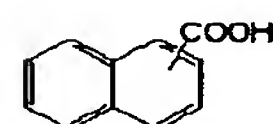
D6



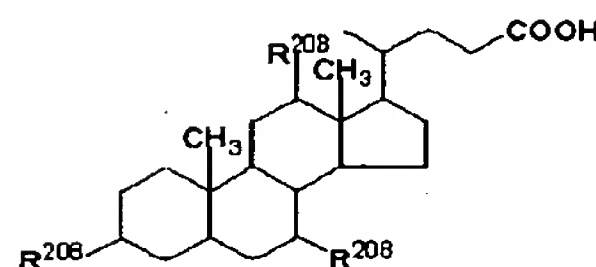
D8



D10



D12



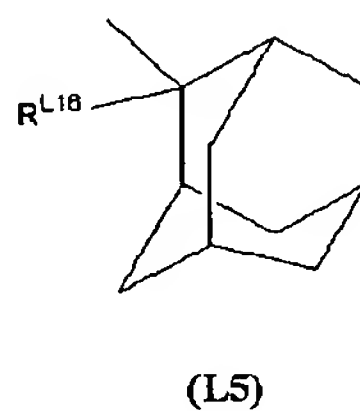
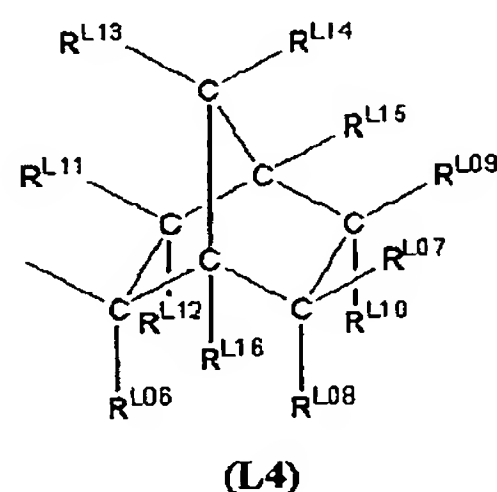
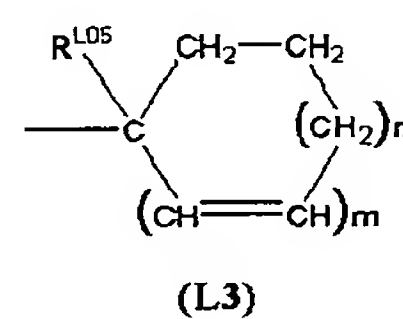
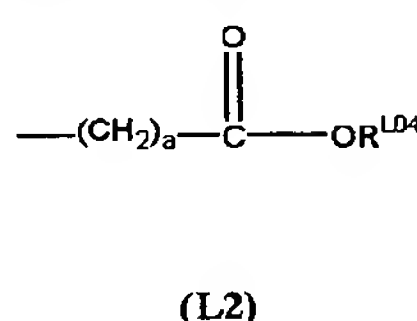
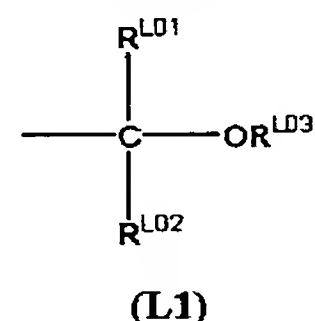
D14

(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_nCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i$ 、 $i=2\sim10$ 、炭素数6～10のアリーレン基、

カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又

はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0060】上記式中 R^{201} 、 R^{202} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{203} としては、例えば R^{201} 、 R^{202} と同様なもの、或いは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 R^{204} としては、例えばエチレン基、フェニル基、



ここで、 $R^{L01} \sim R^{L16}$ 、 a 、 m 、 n の定義及び具体例は上記と同様である。

【0063】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0064】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0065】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

*ニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{205} としては、例えばメチレン基、或いは R^{204} と同様なもの、 R^{206} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0061】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、下記一般式(L1)～(L5)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0062】

【化20】

【0066】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0067】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ- n -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、

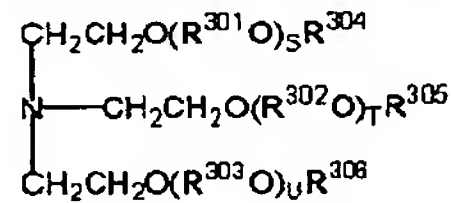
ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0068】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリ

ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0069】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ

ド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。*



B1

(式中、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{307} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数である。但し、S、T、U=0のとき、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子を含まない。)

【0071】ここで、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】また、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0073】更に、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{306} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

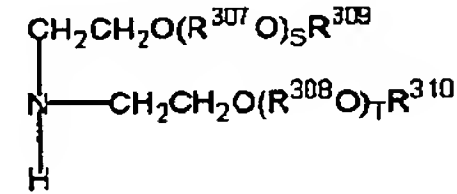
【0074】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0075】上記式(B1)、(B2)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)}

*更に、下記一般式(B1)及び(B2)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0070】

【化21】



B2

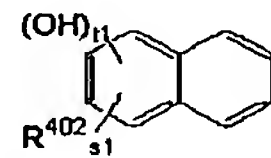
メトキシ}エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0076】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

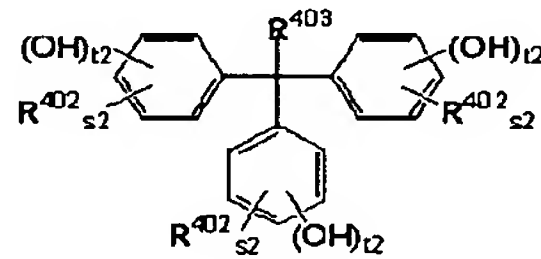
【0077】ネガ型レジストとして添加する架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコールウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が好適に用いられる。例えば、N,N,N',N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び非置換のビスヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロルヒドリン等の縮合物が挙

げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるが、レジスト材料中の全固形分100部に対して1~25部、好ましくは5~20部である。これらは単独でも2種以上併用して添加してもよい。

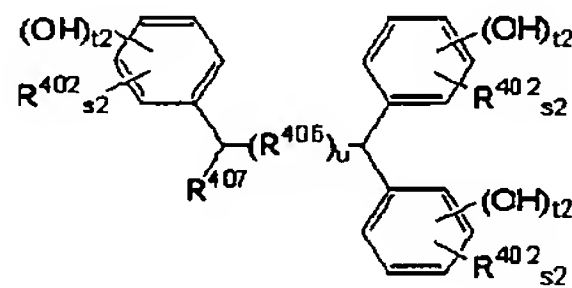
【0078】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。



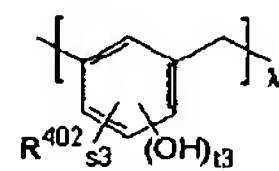
A1



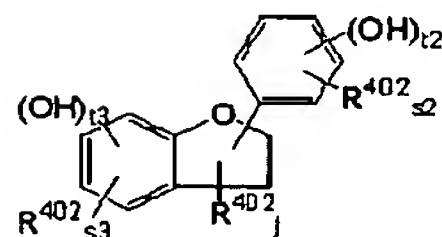
A3



A5



A7



A9

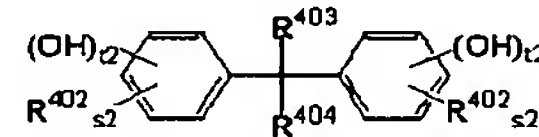
*【0079】分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるものである。

【I群】下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$ (R^{401} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1\sim1.0$ である化合物。

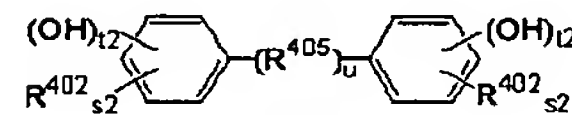
【II群】下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0080】

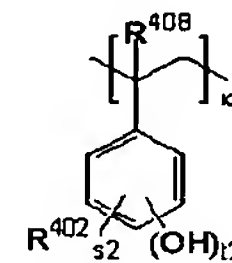
【化22】



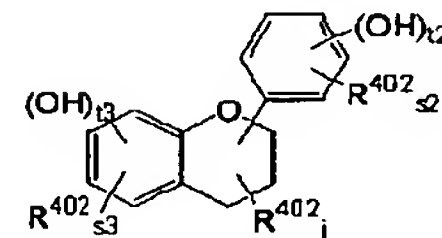
A2



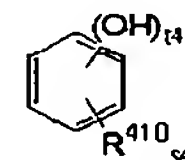
A4



A6



A8

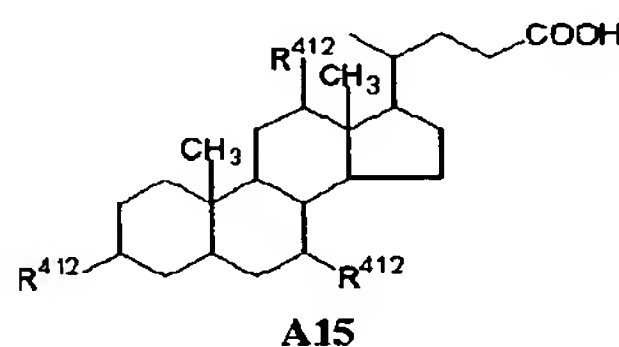
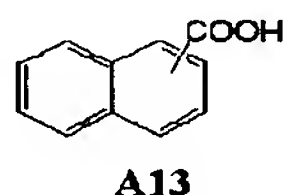
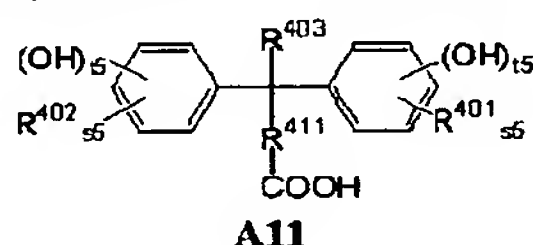


A10

(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の直鎖

状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状の

アルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{409})_n-C$
 $OO R'$ 基 (R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$)
 を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭
 素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニ
 ル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数1
 ~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン
 基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原
 子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状
 又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸
 基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409}
 は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン
 基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状
 又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}$ *



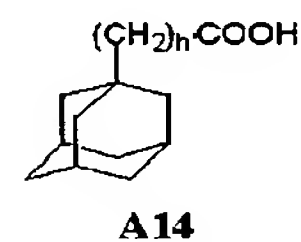
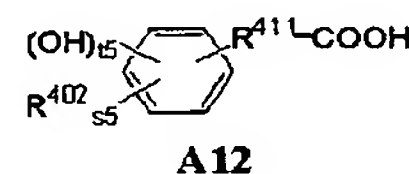
(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412}
 は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 s_5
 ≥ 0 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数であ
 る。 h' は0又は1である。)

【0082】本成分として、具体的には下記一般式A I

* $-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1~10の直鎖状
 又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0~5の整数で
 ある。 u 、 h は0又は1である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ
 $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$
 を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水
 酸基を有するような数である。 k は式(A6)の化合物
 を重量平均分子量1,000~5,000とする数であ
 る。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,00
 0~10,000とする数である。)

【0081】

【化23】

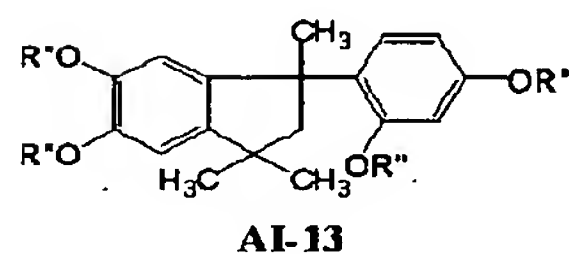
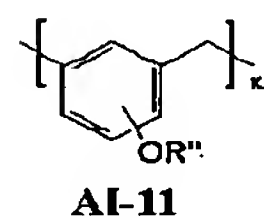
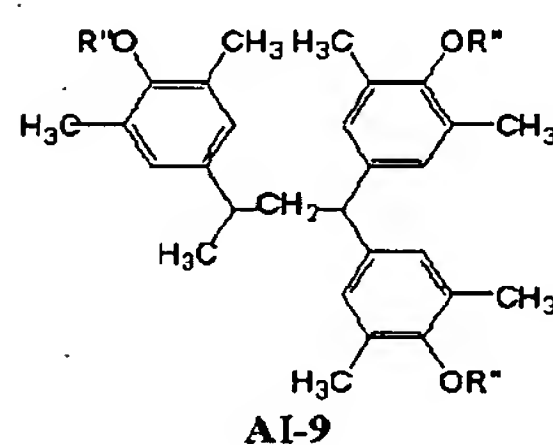
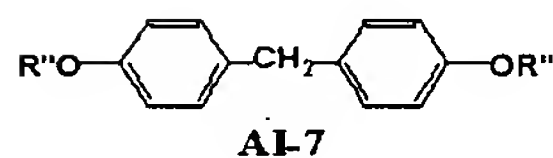
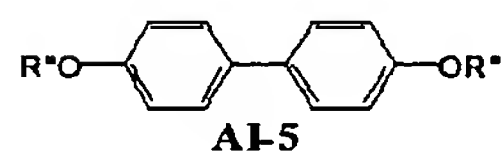
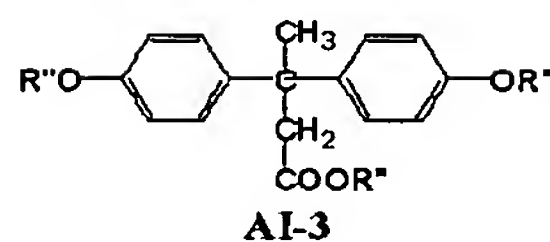
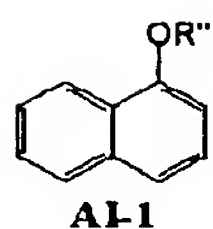


-1~14及びA I I-1~10で示される化合物を挙
 げることができるが、これらに限定されるものではな
 い。

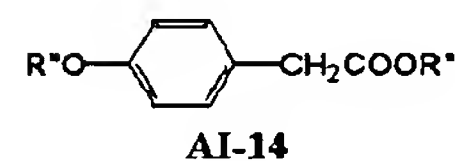
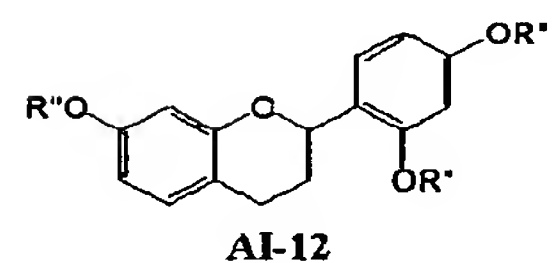
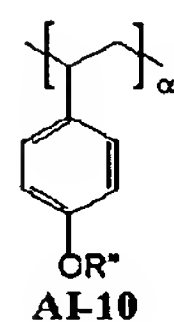
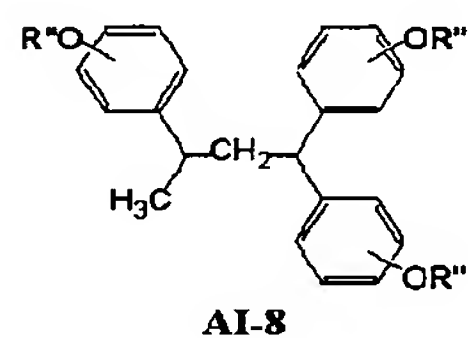
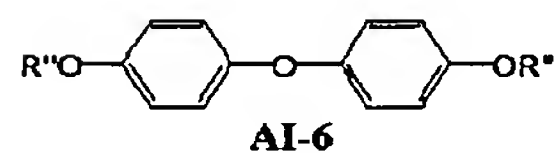
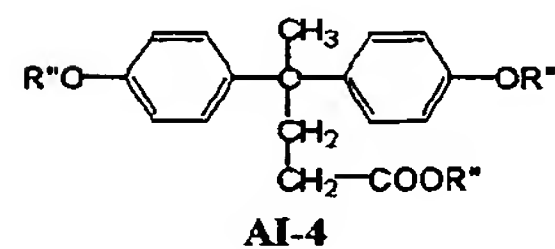
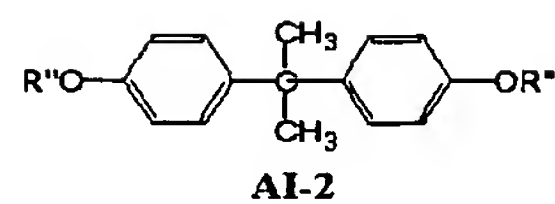
【0083】

【化24】

43



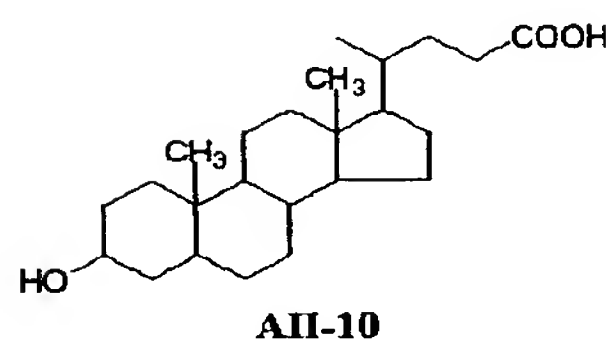
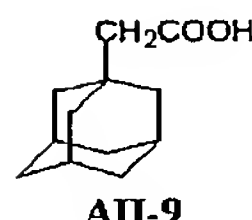
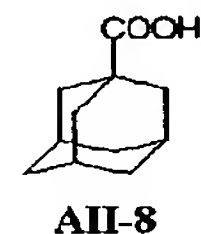
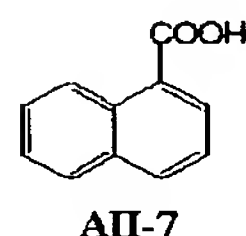
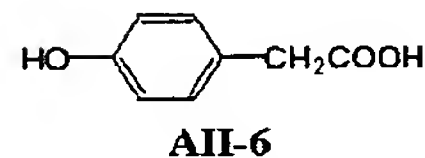
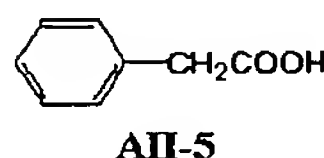
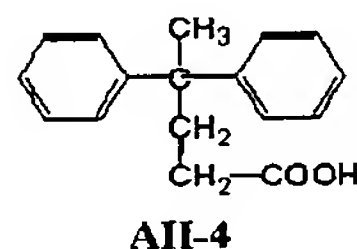
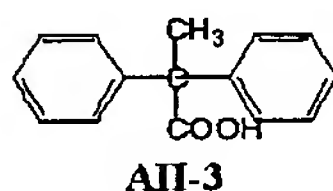
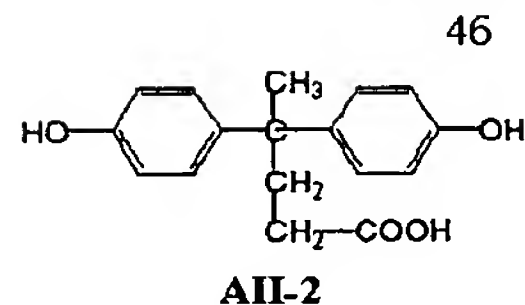
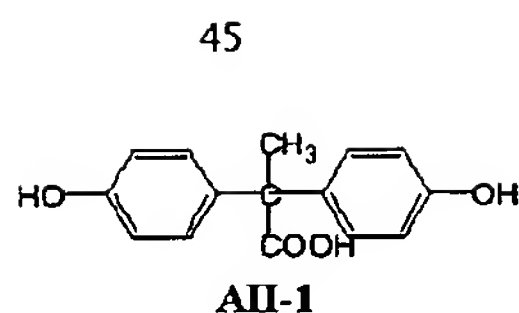
44



(R' ' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0084】

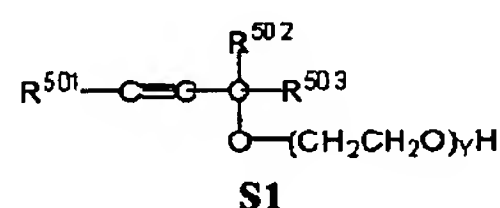
【化25】



【0085】なお、上記分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0086】上記分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

*



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ である。)

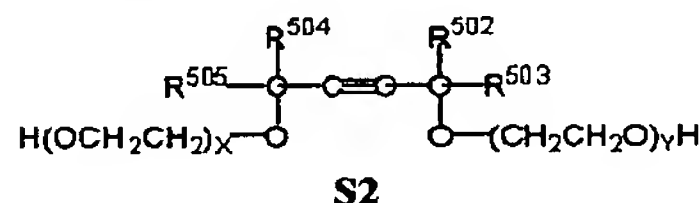
【0090】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール44

30 * 【0087】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これによりレジスト溶液中におけるマイクロバブルの発生を抑えることができる。

【0088】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0089】

【化26】



0、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0091】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及びマイクロバブル抑制の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0092】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0093】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0094】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板にスピニング等の手法で膜厚が0.3～2.0 μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上加ざ

*し、ArFエキシマレーザーを露光量1～100 mJ/cm²程度、好ましくは5～50 mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0095】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、ArFエキシマレーザー光に感応し、感度、解像性に優れ、また厚膜化が可能のためエッチングにも有利であるために、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

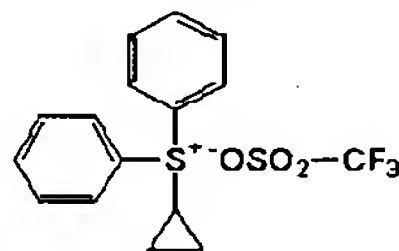
【0096】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

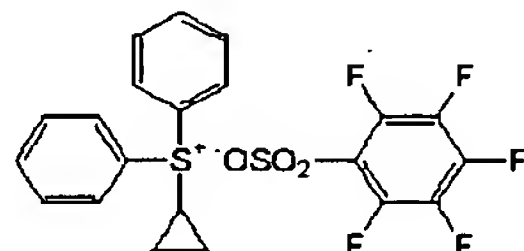
【0097】【実施例】下記式で示されるスルホニウム塩（PAG1～8）について、レジストにした際の感度及び解像性の評価を行った。

【0098】

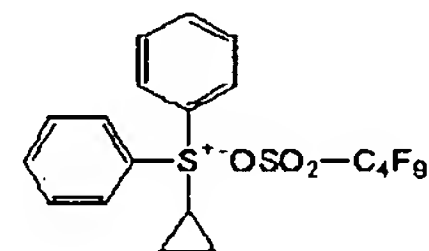
【化27】



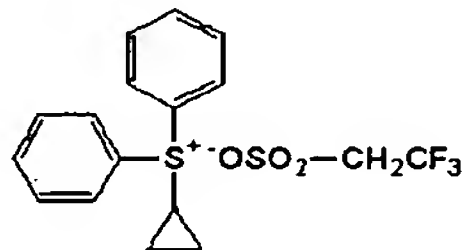
(PAG 1)



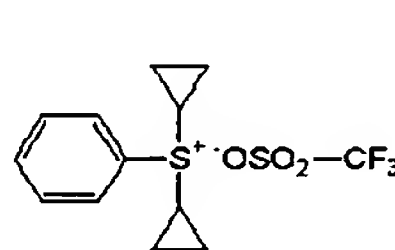
(PAG 2)



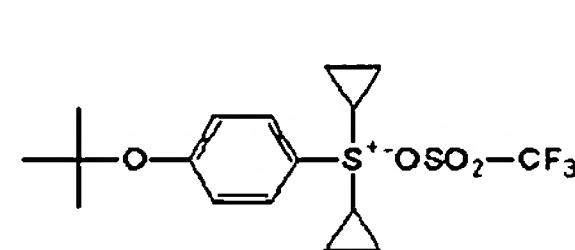
(PAG 3)



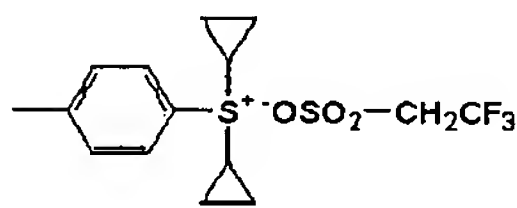
(PAG 4)



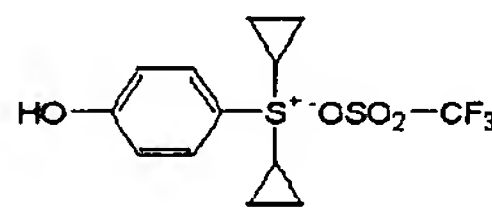
(PAG 5)



(PAG 6)



(PAG 7)



(PAG 8)

【0099】【実施例1～41】レジストの解像性の評価

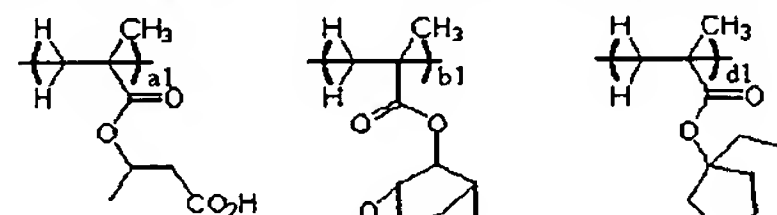
上記式で示されるスルホニウム塩（PAG1～8）を酸発生剤として、また下記式で示されるポリマー（Pol

ym er 1～9)をベース樹脂として使用し、下記式で示される溶解制御剤(DRR 1～4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物(ACC 1、2)を表1～3に示す組成でFC-430(住友スリーエム(株)製)0.01重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更*

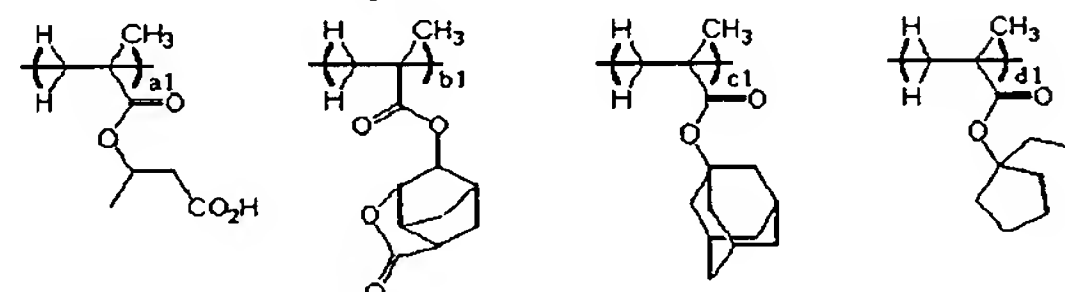
*に各組成物を0.2 μm のテフロン(登録商標)製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0100】

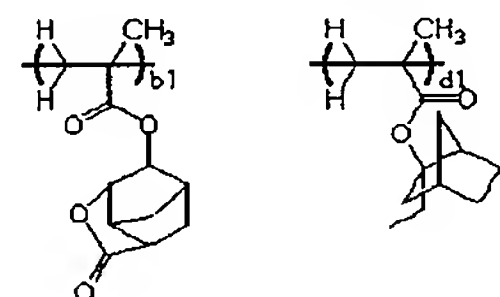
【化28】



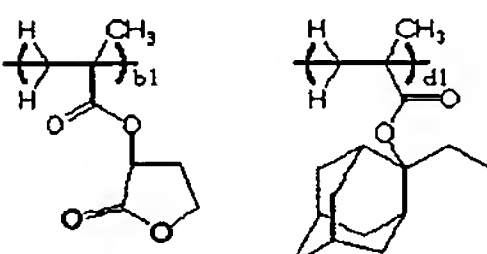
(Polymer 1)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,200)



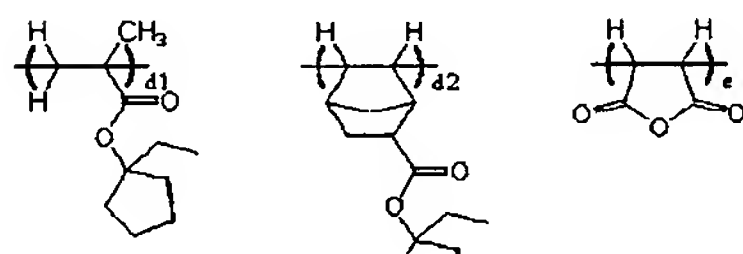
(Polymer 2)
(a1=0.10, b1=0.20, c1=0.30, d1=0.40, Mw=10,300)



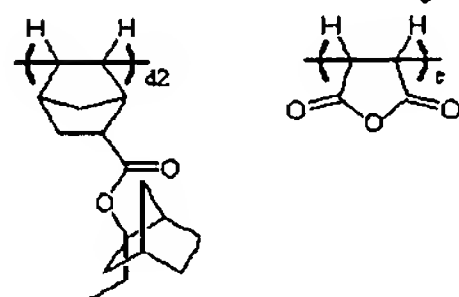
(Polymer 3)
(b1=0.50, d1=0.50, Mw=11,800)



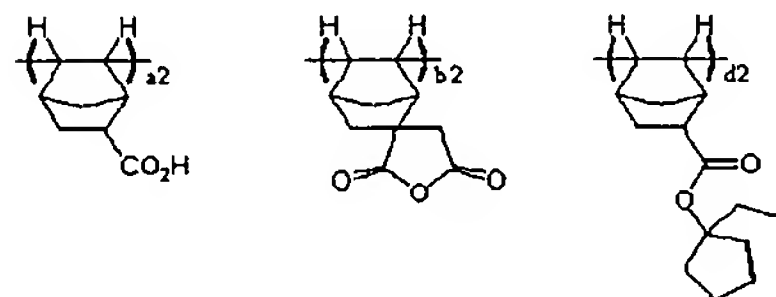
(Polymer 4)
(b1=0.40, d1=0.60, Mw=8,800)



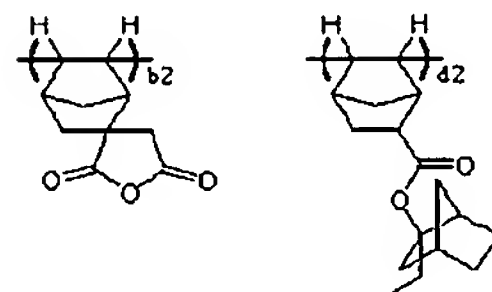
(Polymer 5)
(d1=0.30, d2=0.35, e=0.35, Mw=10,500)



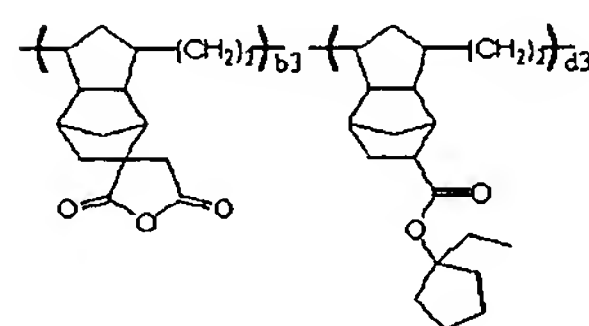
(Polymer 6)
(d2=0.50, e=0.50, Mw=8,300)



(Polymer 7)
(a2=0.10, b2=0.30, d2=0.60, Mw=27,600)

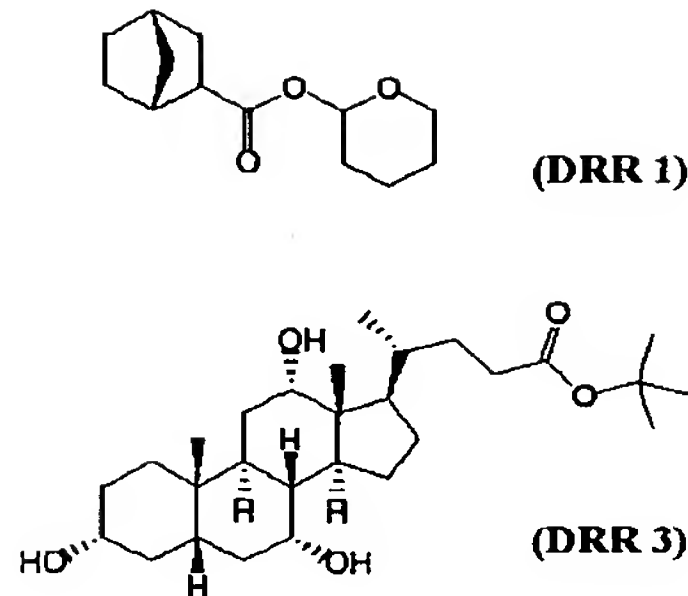


(Polymer 8)
(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

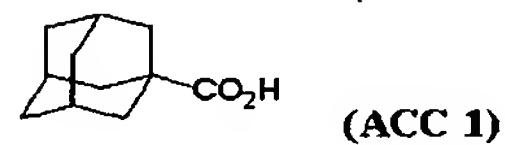


(Polymer 9)
(b3=0.40, d3=0.60, Mw=29,100)

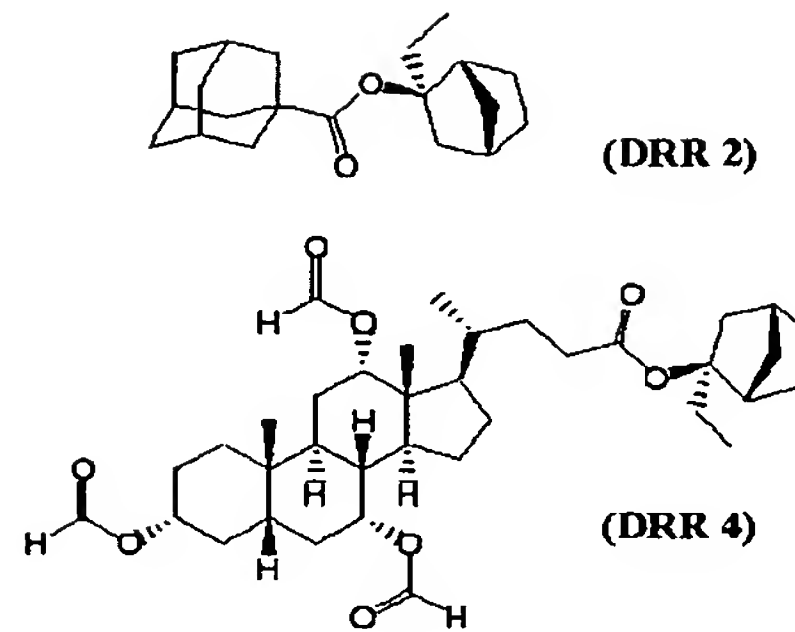
【0101】



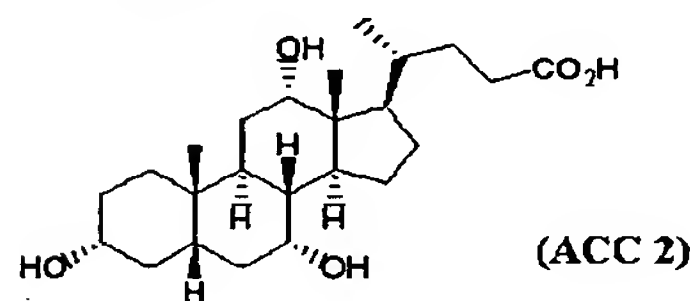
【0102】



* * 【化29】



* * 【化30】



【0103】レジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、 $0.4\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウェハーをホットプレートを用いて 110°C で90秒間ベークした。これをArFエキシマレーザー露光装置（リソテックジャパン製）及びArFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$ ）を用いて露光し、 110°C で90秒間ベーク（PEB）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行った。

【0104】レジストの評価は以下の項目について行った。 $0.25\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（ E_{op} , mJ/cm^2 ）＝感度として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（ μm ）を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。なお、感度の評価はArFエキシマレーザー露光装置を用いてすべてのレジストについて行い、解像性の評価はArFエキシマレーザーステッパーを用いて一部のレジストについて行った。ま

た、 23°C でレジスト溶液を保存し、2ヶ月後の感度も試験した。

【0105】各レジストの組成及び評価結果を表1、2に示す。なお、表1～3において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、表1～3において、各成分の括弧内の数値は配合量（重量部）を示す。

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

CyHO：シクロヘキサノン

PG/EL：PGMEA70%と乳酸エチル30%の混合溶剤

TBA：トリブチルアミン

TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

TMEMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

【0106】

【表1】

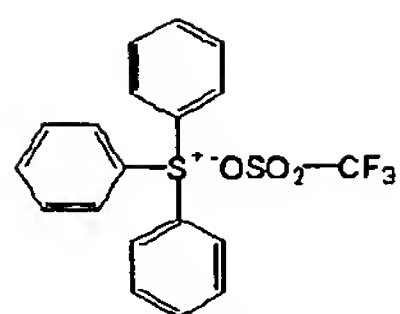
実施例	樹脂	酸発生剤	溶解 制御剤	塩基性 化合物	溶剤	感度 (調製直後)	解像度 (調製直後)	形状 (調製直後)	感度 (2ヶ月後)
1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.5	0.18	矩形	4.3
2	Polymer 1 (80)	PAG 2 (1.5)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.2	-	-	5.3
3	Polymer 1 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.6	0.18	矩形	5.8
4	Polymer 1 (80)	PAG 4 (1.5)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.8	-	-	4.8
5	Polymer 1 (80)	PAG 5 (2)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	3.5	0.18	矩形	3.6
6	Polymer 1 (80)	PAG 6 (2)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.0	-	-	5.3
7	Polymer 1 (80)	PAG 7 (2)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.2	0.18	矩形	5.5
8	Polymer 1 (80)	PAG 8 (2)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.5	-	-	5.3
9	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.6	0.18	矩形	4.8
10	Polymer 2 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-	4.3
11	Polymer 3 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.3	0.18	矩形	4.2
12	Polymer 4 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-	4.4
13	Polymer 5 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	5.2	0.18	矩形	5.0
14	Polymer 6 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-	5.7
15	Polymer 7 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.6	0.18	矩形	4.8
16	Polymer 8 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-	4.9
17	Polymer 9 (80)	PAG 1 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-	5.6
18	Polymer 3 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-	5.9
19	Polymer 3 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TEA (0.10)	CyHO (560)	5.8	-	-	5.6
20	Polymer 3 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TMMEA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-	5.0
21	Polymer 3 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TMMEA (0.10)	CyHO (560)	4.0	-	-	4.3
22	Polymer 6 (80)	PAG 4 (1.5)	-	TEA (0.10)	PG/EL (480)	5.4	-	-	5.2
23	Polymer 6 (64)	PAG 4 (1.5)	DRR 1 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	5.0	-	-	5.2
24	Polymer 6 (64)	PAG 4 (1.5)	DRR 2 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-	4.6
25	Polymer 6 (64)	PAG 4 (1.5)	DRR 3 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.6	-	-	4.6

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解 制御剤	塩基性 化合物	溶剤	感度 (調製直後)	解像度 (調製直後)	形状 (調製直後)	感度 (2ヶ月後)
26	Polymer 6 (64)	PAG 4 (1.5)	DRR 4 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-	4.8
27	Polymer 7 (80)	PAG 3 (1.5)	-	TEA (0.10)	CyHO (560)	4.9	-	-	5.0
28	Polymer 7 (64)	PAG 3 (1.5)	DRR 1 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	4.4	-	-	4.6
29	Polymer 7 (64)	PAG 3 (1.5)	DRR 2 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.5	-	-	3.8
30	Polymer 7 (64)	PAG 3 (1.5)	DRR 3 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.9	-	-	4.0
31	Polymer 7 (64)	PAG 3 (1.5)	DRR 4 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.8	-	-	4.0
32	Polymer 4 (80)	PAG 5 (2)	-	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.8	-	-	4.0
33	Polymer 4 (80)	PAG 5 (2)	ACC 1 (2)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.2	-	-	3.0
34	Polymer 4 (80)	PAG 5 (2)	ACC 2 (2)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.0	-	-	2.9
35	Polymer 8 (80)	PAG 6 (2)	-	TEA (0.10)	PGMEA (480)	5.3	-	-	5.0
36	Polymer 8 (80)	PAG 6 (2)	ACC 1 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	5.0	-	-	4.9
37	Polymer 8 (80)	PAG 6 (2)	ACC 2 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	4.9	-	-	5.0
38	Polymer 3 (40) Polymer 5 (40)	PAG 1 (1.5)	-	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-	5.0
39	Polymer 3 (40) Polymer 5 (40)	PAG 3 (1.5)	-	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.9	-	-	5.0
40	Polymer 5 (40) Polymer 7 (40)	PAG 1 (1.5)	-	TEA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-	4.6
41	Polymer 5 (40) Polymer 7 (40)	PAG 3 (1.5)	-	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.2	-	-	3.8

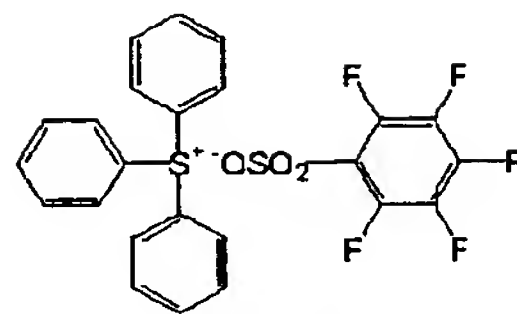
【0108】〔比較例〕比較のため、下記式で示される
スルホニウム塩（PAG 9～19）について、レジスト
にした際の感度及び解像性の評価を行った。

【0109】
〔化31〕

57

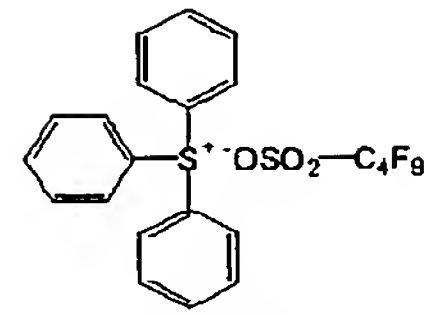


(PAG 9)

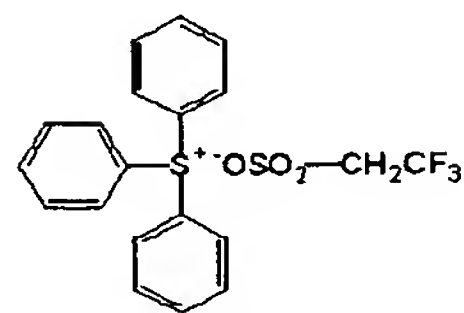


(PAG 10)

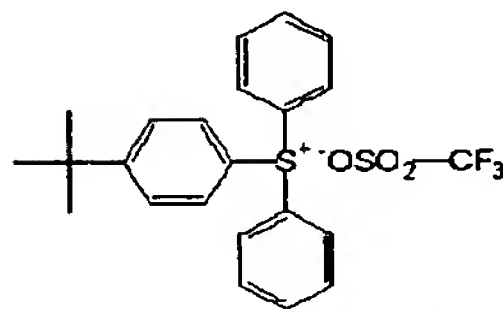
58



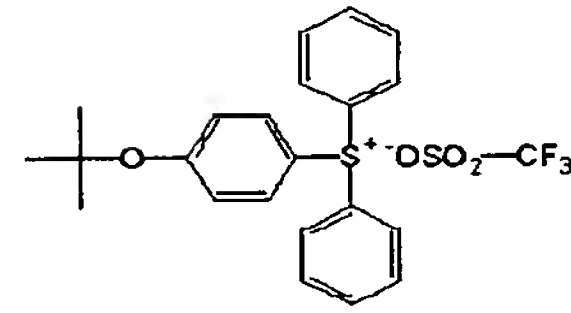
(PAG 11)



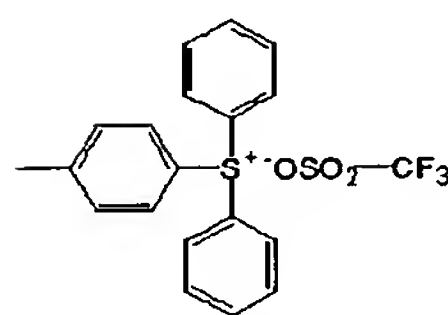
(PAG 12)



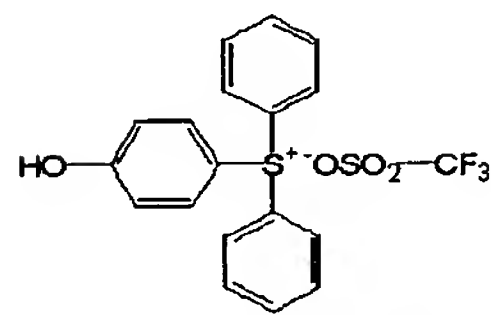
(PAG 13)



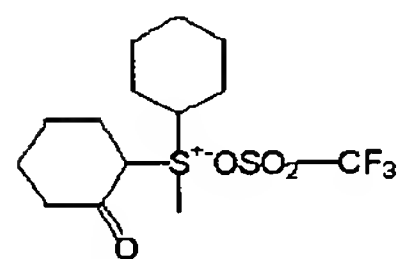
(PAG 14)



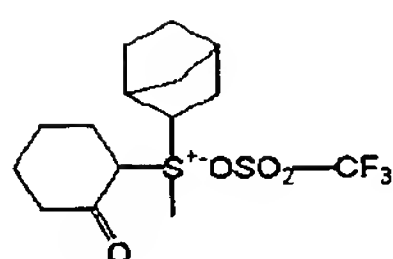
(PAG 15)



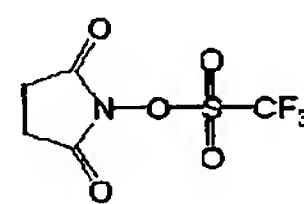
(PAG 16)



(PAG 17)



(PAG 18)



(PAG 19)

【0110】[比較例1～11] 上記式で示されるスルホニウム塩 (PAG 9～19) を使用して、上記と同様に表3に示す組成でレジストを調製し、上記と同様に感度及び解像性の評価を行った。各レジストの組成及び評

価結果を表3に示す。

30 【0111】

【表3】

比較例	樹脂	酸発生剤	溶解 制御剤	塩基性 化合物	溶剤	感度 (調製直後)	解像度 (調製直後)	形状 (調製直後)	感度 (2ヶ月後)
1	Polymer 1 (80)	PAG 9 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.1	0.18	矩形	9.3
2	Polymer 1 (80)	PAG 10 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.9	-	-	10.0
3	Polymer 1 (80)	PAG 11 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.0	0.18	矩形	9.5
4	Polymer 1 (80)	PAG 12 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.4	-	-	9.6
5	Polymer 1 (80)	PAG 13 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	8.9	0.20	若干順 テーパー	9.0
6	Polymer 1 (80)	PAG 14 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.2	-	-	8.8
7	Polymer 1 (80)	PAG 15 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	8.5	0.20	若干順 テーパー	8.3
8	Polymer 1 (80)	PAG 16 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.2	-	-	8.9
9	Polymer 1 (80)	PAG 17 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.5	-	-	0.5
10	Polymer 1 (80)	PAG 18 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.8	-	-	0.3
11	Polymer 1 (80)	PAG 19 (1)	-	TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.6	-	-	0.1

【0112】表1～3の結果より、本発明のレジスト材 20* 優れていることが確認された。
料が従来品に比べ高感度及び高解像性で保存安定性にも*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 西 恒寛
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

THIS PAGE BLANK (USP10)